

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 004 059.1

Anmeldetag: 27. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Ivoclar Vivadent AG, Schaan/LI

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Oxidkeramik-
Formteils sowie Oxidkeramik-Formteil

IPC: C 04 B, A 61 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Remus

DIPL.-ING. R. SPLANEMANN
DIPL.-CHEM. DR. B. REITZNER
DIPL.-ING. K. BARONETZKY
DR. M. WESTENDORP, M. PHIL. (CANTAB)

RECHTSANWÄLTIN M. KNITTER, LL.M.

D-80469 MÜNCHEN 27. Januar 2004
RUMFORDSTRASSE 7

TELEFON: +49(0)89-24 2110-0

TELEFAX: +49(0)89-24 2110 20

Ivoclar Vivadent AG

9494-Schaan
Liechtenstein

UNSERE AKTE: 2657-I-22.298

IHR ZEICHEN:

Patentanmeldung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES
OXIDKERAMIK-FORMTEILS SOWIE
OXIDKERAMIK-FORMTEIL

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Oxidkeramik-Formteils, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit einem organischen Bindemittel versehenes Pulver oder Pulvermischung einer Oxidkeramik zu einem Formteil gepresst und anschliessend im Wesentlichen bei Umgebungsdruck sowie einer Temperatur von 600 °C bis 1300 °C vorgesintert wird und das Formstück bei einer maximalen Dichte von 10 % bis 90 %, insbesondere in einem geschlossenen Behälter, bei einem Absolutdruck von weniger als 40 mbar, insbesondere 10 bis 30 mbar, evakuiert und ein das Formstück zur Atmosphäre hin abdichtendes, weiteres Material (Infiltrationsmaterial) durch In-

filtration auf das Formstück aufgebracht wird, wobei die Dauer der Infiltration bevorzugt 1 bis 10 Minuten beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Bindemittel ein ethylenisches Wachsmittel, insbesondere ein ethylenisches Wachs, ein Polyvinylharz, ein Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, ein Polyvinylbutyral und/oder Cellulose, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Material aus einer Vorstufe einer nichtmetallisch-anorganischen Phase, oder einer amorphen Glasphase und einem Lösungsmittel, oder aus einer hydrolysierbaren Verbindung eines Metalls besteht, oder ein Alkoholat eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe Al, Ti, Zr und Si, oder einen Vorläufer eines silikatischen Glases, insbesondere ein hydrolysierbares Silan, enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Infiltration eine weitere äussere Formgebung des Formstücks durch materialabtragende Bearbeitung und/oder Ätzen erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Infiltration das Formteils bei einer Temperatur von 1300°C bis 1550°C auf eine theoretische Dichte von 99,5 % fertig gesintert wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Infiltration oder nach dem insbesondere unter Umgebungsdruck erfolgenden Fertigsintern die äussere Formgebung des Formteils durch materialabtragende Bearbeitung und/oder Ätzen erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche des Formteils wenigstens abschnittsweise eine mindestens einschichtige Beschichtung aus

einem Verblendmaterial aufgetragen wird, die insbesondere nach dem Auftragen einer weiteren thermischen Behandlung unterzogen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche des Formteils wenigstens abschnittsweise ein Adhäsiv aufgetragen und ein weiterer Werkstoff auf dem Formteil befestigt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend an das teilweise Sintern des Formteils eine materialabtragende Bearbeitung zur Formgebung erfolgt, insbesondere mit einem Übermaß von 10 bis 50 % und bevorzugt mit einem Übermaß von 15 bis 30 %.

10. Oxidkeramik-Formteil, dadurch gekennzeichnet, dass das Formteil einen Kern oder Bereich aus einer kristallinen Oxidkeramikphase und eine den Kern oder den Bereich zumindest teilweise umgebende oder abdeckende Schicht aufweist, welche aus der kristallinen Oxidkeramikphase und einer die kristalline Oxidkeramikphase durchdringenden nichtmetallisch-anorganischen Phase (Infiltrationsphase) gebildet ist.

11. Formteil nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline Oxidkeramikphase im wesentlichen aus Oxiden oder Oxidgemischen der Elemente Zirkonium, Aluminium oder Titan, insbesondere aus einer Zirkonoxidmischkeramik aus Zirkonoxid und Mischungen von Metalloxiden, die Metalloxide aus Oxiden der Gruppen III a, III b und IV b des Periodensystems der Elemente, insbesondere aus Oxiden der Metalle Hf, Y, Al, Ce, Sc, Er und/oder Ti, aufgebaut ist.

12. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline Oxidkeramikphase im wesentlichen aus einer, insbesondere dotierten, Zirkonoxidkeramik aus Zirkonoxid und Zusätzen von Yttriumoxid, bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 10 mol-%, aufgebaut ist.

13. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline Oxidkeramikphase im wesentlichen aus einer Zirkonoxidkeramik

- mit Zusätzen von Yttriumoxid aufgebaut ist, im Bereich von 2 bis 4 mol-%, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 mol-% und/oder
- mit Zusätzen von Ceroxid aufgebaut ist, bevorzugt im Bereich von 2.5 bis 15 mol-% und/oder
- mit Zusätzen von Erbiumoxid aufgebaut ist, bevorzugt im Bereich von 2.5 bis 5 mol-% und/oder
- mit Zusätzen von Scandiumoxid aufgebaut ist, bevorzugt im Bereich von 2.5 bis 5 mol-% und/oder
- mit Zusätzen von Titandioxid aufgebaut ist, bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 15 mol-%.

14. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline Oxidkeramikphase im wesentlichen aus einer Aluminiumoxidmischkeramik aus Aluminiumoxid und Mischungen von Metalloxiden aufgebaut ist und/oder vorwiegend tetragonales Zirkoniumoxid aufweist.

15. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 14, gekennzeichnet durch einen Kern oder Bereich aus einer kristallinen Oxidkeramikphase mit einer theoretischen Dichte $>99,5\%$ und eine Biaxialfestigkeit von nicht weniger als 800 MPa und eine Bruchzähigkeit von mehr als $6,5 \text{ MPa m}^{1/2}$ aufweist.

16. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die den Kern zumindest teilweise abdeckende Schicht eine amorphe Silikatphase, eine kristalline Silikatphase oder eine nichtmetallische-anorganische Phase, wobei die kristalline Silikatphase aus SiO_2 und anderen Metalloxiden, ins-

besondere aus Oxiden der Metalle der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb und besonders bevorzugt aus Oxiden der Metalle Al und Ce besteht.

17. Formstück nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die den Kern zumindest teilweise abdeckende Schicht eine kristalline Phase, insbesondere mikrokristallines ZrO_2 ist.

18. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der den Kern zumindest teilweise abdeckenden Schicht maximal 90% der Dicke des fertig gesinterten Formteils einnimmt, insbesondere 2% bis 30%.

19. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zumindest teilweise die kristalline Oxidkeramikphase abdeckt, und dass insbesondere die chemische Beständigkeit dieser gegenüber Säuren wesentlich geringer ist als die der kristallinen Oxidkeramikphase im Kern.

20. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Infiltrationsphase ausweisende Schicht eine größere Transluzenz als der Kern oder Bereich aus der kristallinen Oxidkeramikphase aufweist.

21. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das fertig gesinterte Formteil im Bereich der Oberfläche nach einem Ätzzvorgang ein retentives Muster aufweist bevorzugt im Bereich der den Kern abdeckenden Schicht, wobei die Ätztiefe insbesondere max. der Dicke der den Kern abdeckenden Schicht entspricht.

22. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Formstück als dentaler Wurzelstift als Bracket oder Abutment, als Dental-Implantat ausgebildet ist, als drei- oder mehrgliedrige Brücke oder Gerüst für eine solche ist, als Geschiebe oder Teile derselben, als Krone oder Teilkrone,

als Teilkomponente eines Inlay oder Onlay, als Kappe oder reduzierte Krone, und/oder als künstliches Gelenk oder orthopädisches Implantat oder als dessen Teil ausgebildet ist.

23. Formteil nach einem der Ansprüche 10 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Formteil eine mindestens einschichtige Beschichtung aus einem Verblendmaterial aufweist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkeramik-Formteils, gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1, sowie ein Oxidkeramik-Formteil, gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 10.

Die Herstellung eines Oxidkeramik-Formteils ist seit langem bekannt. Beispielsweise ist aus der WO 95/35070 die Herstellung eines keramischen Formkörpers bekannt. Bei dieser Lösung wird die Keramik infiltriert. Die Herstellung eines derartigen Oxidkeramik-Formteils ist jedoch relativ langwierig; allein der Schritt der Infiltration, die bei dieser Lösung vorgenommen wird, benötigt beispielsweise 4 Stunden.

Ferner ist aus der EP-A1-834 366 ein keramisches Werkstück bekannt, das durch Infiltration eines geschmolzenen Matrixmaterials in die Hohlräume eines Rohlings erzeugt wird. Es ist eine besondere Teilchengröße mit zwei verschiedenen Größenstufen für die Infiltrationssubstanz vorgesehen. Bei dieser Lösung wird ein Umhüllungsmaterial verwendet, das mit einem wasserlöslichen Salz versehen wird und nach Infiltration und Verfestigung entfernt werden muss. Nachteilig bei dieser Lösung ist die hohe Prozesstemperatur bei der Formgebung und die komplizierte gerätetechnische Herstellung.

Aus der Veröffentlichung WO 88/02742 ist die Herstellung eines oberflächengehärteten Keramikteils bekannt. Ein poröser AlO_2 -Rohling wird mit einem Zirkonoxid-Infiltrat infiltriert, so dass das fertige Keramik-Werkstück ein Volumenanteil von 1 bis 15 % Zirkonoxid enthält und hierdurch die so gebildete Aluminiumoxid-

keramik verfestigt wird. Dieses Verfahren erfordert mehrere Infiltrationsschritte und ist geeignet, wenn eine relativ weiche Keramik wie Aluminiumoxid gehärtet werden soll, während es sich versteht, dass eine Zirkonoxid-Keramik mit hohem kritischem Spannungintensitätsfaktor durch Hinzufügen von Zirkonoxid nicht weiter gehärtet oder verstärkt werden kann. Eine derartige Keramik zeigt nur oberflächlich eine Verstärkung, und zur Realisierung dieser Lösung müssten die Verfahrensschritte häufig hintereinander angewendet werden.

Ferner ist aus der DE-A1-198 52 740 die Ausbildung eines Kappchens oder von anderen Zahnersatzteilen aus Aluminiumoxid-Keramik bekannt. Das vorgesinterte Formstück wird im heißen Zustand mit einem Glas infiltriert, das durch Einbringen in den Sinterofen schmilzt. Die Infiltrierung benötigt bei dieser Lösung einen Zeitraum von ca. 4 Stunden und eine hohe Presstemperatur. Zudem ist der Prozess recht schlecht steuerbar und die mechanischen Eigenschaften des Zahnersatzteils sind verhältnismäßig schlecht.

Schließlich ist aus der DE-A1 100 61 630 die Herstellung eines vollkeramischen Zahnersatzes aus einer Dentalkeramik aus Zirkonoxid und Aluminiumoxid bekannt, wobei eine Infiltration mit Glas in einem Volumenbereich von 0 - 40 % vorgenommen wird. Diese Lösung erfordert bei Verwendung als Zahnersatz die zusätzliche Realisierung einer Verblendkeramik. Nachteilig ist das die geringe Festigkeit der durch die Glasphase verfestigten Keramik.

Ferner ist aus der EP-A1-1 025 829 die Herstellung einer Kappe aus einem mit einem Glas infiltrierten Keramikmaterial bekannt. Für die Bereitstellung der erwünschten Transluzenz sind zwei zusätzliche Schichten vorgesehen, die auf die Kappe aufgebracht werden. Bei der Bereitstellung von Dentalrestaurationsteilen ist es nämlich aus ästhetischen Gründen wesentlich, den natürlichen Zahnschmelz nachzubilden, der eine erhöhte Transluzenz hat, während Dentin eine geringere Transluzenz hat. Hierzu dienen die Schichten 7 und 6 gemäß der vorstehend genannten Lösung. Bei

einem derartigen Verfahren ist die umständliche Weiterverarbeitung durch Aufmahlen des infiltrierten Festkörpers zu einem Pulver nachteilig, aber auch die geringe Festigkeit der durch die Glasphase verfestigten Keramik.

Aus der DE-A1 101 07 451 ist ein Verfahren zur Herstellung des Oxidkeramik-Formteils bekannt, bei dem aus einer Zirkon- oder Aluminiumoxidkeramik nach dem Vorsintern über ein großes CAD/CAM-System gefräst wird. Anschließend wird der gefräste Rohling bei 1200 bis 1650 °C drucklos gesintert. Die so hergestellte Oxidkeramikphase weist eine geringere Transluzenz als eine heißisostatisch gepresste Keramik auf, die mechanischen Eigenschaften sind schlechter als bei heißisostatisch gepressten Keramiken, und die Keramiken sind sehr schlecht ätzbar.

Aus der CH-A5 675 120 sind Zirkonoxid-Mischkeramiken bekannt, die 7 bis 12 Gewichtsprozent PiO_2 und andere kornwachstumshemmende und zur Stabilisierung geeignete Zusätze enthalten. Es können auch 0 bis 30 Gewichtsprozent Al_2O_3 enthalten. Die Pulvergemische werden bei 1100 bis 1300 °C gesintert. Der Nachteil dieser Keramiken ist, dass die erzielbare Dichte nur bei 98 % der theoretischen Dichte (TD) liegt und damit geringer als bei heißisostatisch gepressten Keramiken ist. Die Erzeugung eines retentiven Musters auf der Oberfläche ist bei dieser Keramik nur sehr schwer möglich.

Schließlich ist aus der Publikation "Heißisostatisches Pressen" von B.W. Hofer (Heißisostatisches Pressen, in: Technische Keramische Werkstoffe, Fachverlag Deutscher Wirtschaftsdienst, Hrsg. Kriegesmann J., Kap. 3.6.3.0, pp. 1-15, Januar 1993) bekannt, dass durch heißisostatisches Pressen Werkstoffe erzeugt werden, die im Gefüge kaum noch Fehlstellen aufweisen und Dichten erreichen, die fast den theoretisch möglichen Wert erreichen. Um diese Eigenschaften zu erreichen, sind jedoch bei den Sintertemperaturen Drücke von 30 bis 200 MPa erforderlich. Ferner muss dieser Prozess in inerter Gasatmosphäre erfolgen. Dementsprechend aufwendig ist die Verfahrenstechnik und die daraus resul-

tierende gerätetechnische Realisierung. Nachteilig ist somit der kostenaufwendige Prozess, die komplizierte Verfahrenstechnik und die damit verbundenen hohen Investitions- und Energiekosten, so dass es beispielsweise für kleinere Unternehmen wie Dentallabors nicht möglich ist, diesen Prozess selbst durchzuführen.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkeramik-Formteils gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie ein Oxidkeramik-Formteil gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 10 zu schaffen, das für die Realisierung eines Dentalrestaurationsteils besser geeignet ist und eine kostenoptimierte Herstellung bei gleichzeitig verbesserter ästhetischer Wirkung erlaubt, ohne die Gebrauchseigenschaften zu verschlechtern, insbesondere die Möglichkeit zur Erzeugung eines retentiven Musters zu bieten und die Befestigung auf dem natürlichen Zahn zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Ansprüche 1 und 10 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Überraschend lässt sich der erfindungsgemäße Aufbau einer Infiltratschicht an den relevanten Bereichen des Oxidkeramikteils eine Festigkeitserhöhung des gesamten Oxidkeramikteils realisieren. Offenbar stabilisiert die Umhüllung oder mindestens teilweise Abdeckung des Oxidkeramikteils mit der die Infiltrationsphase aufweisende Schicht dieses so weit, dass sich eine deutlich verbesserte Bruchzähigkeit von näherungsweise $6,5 \text{ MPa m}^{1/2}$ erreichen lässt.

Überraschenderweise führt die erfindungsgemäße Lösung auch dazu, dass die ästhetische Wirkung eines Dentalrestaurationsteils, wenn das erfindungsgemäße Oxidkeramikteil als Dentalrestaurationsteil verwendet wird, deutlich verbessert ist. Die Infiltrationsschicht hat eine höhere Transluzenz, während der infiltrationsfreie innere Bereich oder Kern der Oxidkeramik eine geringere Transluzenz hat und bei Realisierung einer Zirkonoxidkeramik

praktisch weiß ist. Dies bildet den menschlichen Zahn in überraschend einfacher Weise ästhetisch nach und erlaubt es, vollständig ohne Verblendkeramik auszukommen, wenn dies erwünscht ist.

Durch den möglichen Wegfall einer zusätzlichen Verblendkeramik entfallen auch die hiermit verbundenen Probleme, wie die längere Verfahrensdauer, die Haftungsprobleme und die erforderliche Schichtstärke der Verblendkeramik. Demgegenüber ist die erfindungsgemäße Lösung auch besonders für die Realisierung von feingliedrigen, aber dennoch ästhetisch sehr ansprechenden Dentalersatzteilen geeignet. Insbesondere wenn die Infiltrationsschicht eine silicatische Phase aufweist, kann sie beispielsweise mit HF weggeätzt werden und eine adhäsive Verbindung mit anderen Werkstoffen realisiert werden.

Die erfindungsgemäße Lösung erlaubt es in überraschend einfacher Weise, die mit dem heißisostatischen Pressen erreichbaren Festigkeitseigenschaften zu erreichen, wobei das zeitaufwendige heißisostatische Pressverfahren vermieden werden kann. Die Festigkeit liegt bei einem erfindungsgemäßerhaltenen Oxidkeramikverbund-Formstück bei nicht weniger als 800MPa in der Biaxialfestigkeit. Die bruchmechanischen Eigenschaften der reinen kristallinen Oxidkeramikphase ergaben mit dem Indenterverfahren und der Berechnung nach Evans&Charles kritische Spannungsintensitätsfaktoren IIC von beispielsweise $6,95 \text{ MPa m}^{1/2}$ und lagen vergleichsweise sogar höher als bei entsprechenden heißisostatisch gepressten Keramiken. Überraschend ist dabei, dass die Eigenschaften von heißisostatisch gepressten Materialien sogar bei überwiegend tetragonalem Zirkoniumoxid als kristalliner Oxidkeramikphase nachgestellt worden sind. Bevorzugt beträgt die Stärke der erfindungsgemäßen Infiltrationsschicht 2 bis 30 %, in vorteilhafter Weise 5 bis 20 % und zweckmäßig etwa 10 bis 15 %, je bezogen auf den größten Durchmesser des Oxidkeramikteils.

Die den Kern zumindest teilweise abdeckende Schicht aus nichtmetallisch-anorganischer Phase ist chemisch gegenüber Säuren wesentlich weniger beständiger als die reine kristalline Oxidkera-

mikphase im Kern. Die Schicht kann dadurch leicht angeätzt werden. Die chemische Beständigkeit ist jedoch nicht wesentlich geringer als im Kern, wenn die abdeckende Schicht nur mikrokristallines Zirkoniumoxid aufweist.

Durch die geringere chemische Beständigkeit der den Kern zumindest teilweise abdeckende Schicht kann dort ein retentives Muster durch Ätzen erreicht werden. Die Tiefe dieses Musters lässt sich durch das Ätzmittel, dessen Konzentration und der Zeiteinwirkung im Ätzborgang bestimmen. Sie entspricht erfindungsgemäß höchstens der Dicke der abdeckenden Schicht, da der Kern wesentlich gegenüber dem chemischen Angriff beständiger ist.

Bei der Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach dem Pressen des Oxidkeramik-Rohlings ein Vorsintern auf 50 % der theoretischen Dichte in Umgebungsluftatmosphäre drucklos vorgenommen. Bei der Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Ausgangsmaterial ein Pulver oder eine Pulvermischung bereitgestellt, die aus entsprechender Oxidkeramik oder einer Mischeramik aufgebaut sind. Das Pulver liegt bevorzugt als Granulat vor und ist mit einem Bindemittel versetzt. Vorzugsweise kann das Bindemittel aus ethylenischem Wachsmittel, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral oder Cellulose bestehen.

Die Vorsintertemperatur beträgt deutlich weniger als die Sinter-temperatur und kann beispielsweise zwischen 600 und 1300 °C, bevorzugt zwischen 1000 und 1200 °C liegen.

Zur Erreichung der erfindungsgemäßen Lösung ist es günstig, das teilweise gesinterte Formteil zu evakuieren. Dabei sind erfindungsgemäß weniger als 50 mbar, z.B. 20 mbar, bevorzugt. Der Unterdruck wird beispielsweise 1 min bis 4 h angelegt, damit ein Druckausgleich im Sinne der Ausbildung des Vakuums im Inneren des teilweise gesinterten Oxidkeramik-Formlings erfolgt. Bei dem Evakuieren werden die Gase aus dem porösen teilweise gesinterten Formteil entfernt. Während dieser Zeit wird das erfindungsgemäße

Sol für die Bereitstellung des auszubringenden weiteren Materials angerührt. In an sich bekannter Weise wird das Aufbringen dieses weiteren Materials im Anschluss an das Evakuieren in der Unterdruck-Atmosphäre vorgenommen.

Besonders günstig hat sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Penetration mit einem Vorläufer einer nichtmetallisch-anorganischen Phase erwiesen, wie beispielsweise einer Vorstufe einer glasig-amorphen Phase und einem Lösungsmittel.

Erfindungsgemäß besonders günstig ist es, wenn die Infiltrate solförmig vorliegen und zu einem Gel weiterreagieren. Sie sind bevorzugt Vorläufer-Produkte eines glasigen oder keramischen Materials. Durch den Unterdruck wird das angerührte Sol in die Unterdruckkammer eingesaugt und es erfolgt eine Penetration über eine erfindungsgemäß recht kurze Zeit wie beispielsweise bevorzugt 1 Minute. Hierdurch entsteht eine Infiltrationsschicht mit der erwünschten Schichtstärke, die sich über die Infiltrationsdauer, die Viskosität des Sols, aber auch die Porosität des teilweise gesinterten Keramik-Formteils einstellen lässt.

Überraschend lässt sich die Ausbildung der Infiltrationsschicht auf einfache Weise in recht gleichmäßiger Schicht realisieren. Durch die kurze Infiltrationszeit hat die Infiltrationsflüssigkeit lediglich Zeit, die Oberfläche des Formlings zu bedecken. Durch das Belüften der Unterdruckkammer wird das Infiltrat praktisch eingesaugt. Es versteht sich, dass die Viskosität des bevorzugt gelförmigen Infiltrats die Eindringtiefe maßgeblich beeinflusst. Eine geringe Viskosität erzeugt aufgrund der Kapillarwirkung der Poren des Formlings eine große Schichtstärke der Infiltrationsschicht, während eine hohe Viskosität die Eindringtiefe reduziert. Bevorzugt beträgt die Schichtstärke der Infiltrationsschicht etwa 0,5 mm. In einer modifizierten Ausführungsform beträgt die Schichtstärke der Infiltrationsschicht etwa 1,5 mm, was der Schichtstärke des Zahnschmelzes entspricht, kann aber auch größer oder kleiner eingestellt werden.

Unmittelbar hieran anschließend wird nach Belüftung der Unterdruckkammer und Verfestigen des aufgetragenen Sol zu einem Gel das Brennen bei der vorgewählten Sintertemperatur in Luftumgebungsatmosphäre vorgenommen. Die Sintertemperatur beträgt beispielsweise 1300 °C bis 1550 °C, und das Sintern erfolgt unter Umgebungsdruck in Luftatmosphäre. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Sintereigenschaften der reinen kristallinen Oxidkeramikphase verbessert, weil durch eine abdeckende Schicht einer nichtmetallisch-anorganischen Phase auf dem vorher evakuierten, teilweise gesinterten Formteil das Eindringen von Gasen in das poröse Gefüge des teilweise gesinterten Formteils verhindert wird, wodurch ein vollkommenes Dichtsintern der Keramik erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Oxidkeramikteil kann in der erwünschten Form vorgepresst hergestellt werden. Es ist aber auch möglich, ein Fräsen oder eine andere Art der spanabhebenden Bearbeitung vorzunehmen, um aus dem Keramikrohling ein Formteil zu erzeugen, und zwar entweder nach dem Vorsintern oder nach dem Sintern. Im ersten Fall besteht der Vorteil, dass die Formgebung relativ leicht möglich ist, nachdem die Endhärte noch nicht erreicht ist. Demgegenüber müssen im zweiten Fall sehr harte Werkzeuge wie Diamantschleifscheiben verwendet werden, wobei allerdings die Formtreue nicht durch einen weiteren Schrumpfprozess beeinträchtigt wird.

Erfindungsgemäß ergibt sich durch das Sintern bei beispielsweise 1480 °C ein Oxidkeramikteil mit einer theoretischen Dichte von 99,9 %, wobei es günstig ist, dass während des Sinterns in Umgebungsluft gearbeitet werden kann, so dass der Schrumpffaktor geringer als beim heißisostatischen Pressen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Bereitstellung einer ganz überwiegend tetragonalen Phase mit geringen kubischen Phasenanteilen, vorausgesetzt, die Sintertemperatur von 1500 °C wird nicht überschritten. Erfindungsgemäß lässt sich in überraschen einfacher Weise das Transluzenzprofil realisieren, das

bislang sich lediglich mit dem heißisostatischen Pressvorgang realisieren ließ. Zusätzlich ergibt sich gegenüber den heißisostatischen Presskeramiken der Vorteil, dass eine Adhäsion durch Ätzen an der Infiltratschicht ohne weiteres möglich ist.

Die Erfindung läßt sich besonders günstig in Verbindung mit Zirkonoxidkeramik oder Mischkeramiken mit hohem Zirkonoxidanteil einsetzen, wobei auch geeignete Dotierungen - wie mit Yttrium - und Beimischungen günstig sein können. Bei derartigen harten Keramiken ist die Biegezugfestigkeit im Kern hoch, die Bruchzähigkeit hingegen ist besonders gut in der Infiltrationsschicht, die aus der kristallinen Oxidkeramikphase und der die kristalline Oxidkeramikphase durchdringenden Infiltrationsphase - auch Infiltrat genannt - besteht.

Das so hergestellte erfindungsgemäße Oxidkeramikverbund-Formstück erhält damit im reinen kristallinen Oxidkeramik Kern optische und mechanische Eigenschaften, die sogar die selben Werte wie heißisostatisch gepresste Materialien aufweisen. Die Eigenschaften der reinen kristallinen Oxidkeramikphase werden offenbar auf Grund der Dichtheit des Gefüges realisiert.

Bei einer Ausführungsform erfolgt im Anschluss an das Fertigsintern dann zur erfindungsgemäßen Herstellung eines Oxidkeramikverbund-Formstücks eine materialabtragende Bearbeitung, die bevorzugt durch CAD/CAM-Technik erfolgt. Dabei wird die abdeckende Schicht vollständig oder teilweise abgetragen und der transluzente Kern kommt an die Oberfläche. Hierdurch kann die endgültige Formgebung des auszubildenden Oxidkeramikverbund-Formstück erfolgen. Bleibt abschnittsweise noch abdeckende Schicht an der Oberfläche erhalten, wird diese hieran anschließend angeätzt.

Ein retentives Muster kann in den Bereichen erhalten werden, wo die äußere Schicht bestehen bleibt. Gleichzeitig tritt an den Stellen, wo die Schicht abgetragen wurde, ein dichtes, transluzentes Gefüge an die Oberfläche. Dadurch wird überraschend einfach eine ästhetische Wirkung erzeugt, die der von heißisosta-

tisch gepressten vergleichbaren Werkstoffen entspricht. Durch die hohe Dichtheit des Gefüges wird eine höhere Lichtdurchlässigkeit (Transluzenz) erreicht, die der heißisostatisch gepresster Keramik entspricht.

Zur Ausbildung eines Dentalrestaurationsteil wird im Anschluss eine einschichtige Verblendung aufgebracht, um eine noch bessere ästhetische Wirkung zu erzeugen. In den Bereichen, in denen ein retentives Muster erzeugt wurde, ist die Anwendung beliebiger Klebe- und Zementierungswerkstoffe möglich. Bevorzugt ist die Anwendung adhäsiver Systeme. Erfindungsgemäß ist eine adhäsive Befestigung überraschend einfach möglich, was bei vergleichbaren heißisostatisch gepressten Werkstoffen nicht möglich ist. Bei den Klebehilfsmitteln sind chemisch, lighthärtende oder dualhärtende Mittel bevorzugt. Zementierungswerkstoffe sind beispielsweise Zinkphosphate. Das erfindungsgemäße Oxidkeramikverbund-Formstück bietet somit auf einfache Weise eine bessere adhäsive Befestigungsmöglichkeit bei gleicher ästhetischer Wirkung wie heißisostatisch gepresste, vergleichbare Materialien. Außerdem ist der Sintervorgang wesentlich einfacher und ist dadurch im Gegensatz zum heißisostatische Pressvorgang erheblich kostengünstiger.

Die erfindungsgemäße Lösung lässt sich an einer Vielzahl von Oxidkeramikteilen darstellen. Hierzu gehören dentale Restaurationsteile wie Inlay, Onlays, Kronen, Teilkronen, Veneers, Facetten, Brücken, Kappen, Brackets und Abutments, aber auch Geschiebe und Geschiebeteile und Gerüste.

Auch ist grundsätzlich möglich, die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bei anderweitig verwendeten Keramikformteilen auszunutzen, beispielsweise auch bei der Bereitstellung der Teile künstlicher Gelenke, wobei die oberflächliche Infiltrations-schicht günstige Eigenschaften hinsichtlich der geringen Abra-sion bei gleichzeitig guter Härte aufweist und eine glasharte Oberfläche bietet, aber auch bei chirurgischen Implantaten oder Teilen dieser. Auch endodontische Teile wie Wurzelstifte lassen

sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellen, wobei sich auch die gute Adhäsion an anderen Formteilen ausnutzen lässt.

Die Dauer der Herstellung eines erfindungsgemäßen Keramikrohlings hängt stark von der Zeitdauer ab, die für die Exsikkation, also die Herstellung des Unterdrucks, erforderlich ist. Zwar benötigt die Bereitstellung des Infiltrats bei einem günstigen Ausführungsbeispiel der Erfindung eine nicht unbeachtliche Rührzeit und Standzeit. Bei zeitlicher Abstimmung kann jedoch das Anrühren des Infiltrats bereits vorab begonnen werden, also beispielsweise während der Rohling gepresst wird oder spätestens während des Vorsinterns, so dass diese Zeit nicht in die Zykluszeit für die Bereitstellung eines fertigen Oxidkeramikteils einfließt.

Die reine Infiltrationszeit kann beispielsweise 1 oder 2 Minuten betragen und dauert jedenfalls regelmäßig weniger als 10 Minuten, während sich das Fertigsintern je nach der gewählten Temperaturkurve in beispielsweise 30 bis 60 Minuten darstellen lässt.

Weitere Vorteile, Einzelheiten und Merkmale ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung mehrerer Ausführungsbeispiele anhand der Zeichnungen.

Es zeigen:

Fig. 1 die Realisierung der erfindungsgemäßen Infiltration zur Bereitstellung der Infiltrationsschicht an dem Oxidkeramikteil in einer Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 die Infiltrationsschichtstärke, aufgetragen über die Infiltrationszeit;

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Sinterofens für das infiltrierte Oxidkeramikteil;

Fig. 4 eine schematische Ansicht eines ersten erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Ausführungsform; und

Fig. 5 eine schematische Ansicht eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer zweiten Ausführungsform.

Aus Fig. 1 ist schematisch ersichtlich, in welcher Weise eine erfindungsgemäße Oxidkeramik infiltriert werden kann. Der Rohling 10, der später das Oxidkeramikteil bildet, ist vorgesintert und liegt in einem Becherglas 12. Das Becherglas 12 steht in einem Exsikkator 14, an dessen Deckel ein Tropftrichter 16 montiert ist.

Ferner weist der Exsikkator in an sich bekannter Weise einen Unterdruck-Anschlussschlauch 18 auf, der mit einer Unterdruckpumpe verbunden ist. In an sich bekannter Weise schließt der Exsikkator durch Unterdruck an seinem geschliffenen Dichtungsrand 20 und lässt sich nach dem Belüften öffnen. Der Tropftrichter hat keinen Druckausgleich, jedoch ist ein Stellhahn 22 vorgesehen, der feinfühlig die Einstellung der Tropfrate ermöglicht.

Die Infiltration erfolgt dem Grunde nach so, dass eine vorbereitete Sole 22 als Infiltrat in den Tropftrichter 16 eingebracht wird, nachdem der Exsikkator 14 auf einen Unterdruck von beispielsweise 20×10^{-3} bar gebracht worden ist.

Sobald der gewünschte Druck erreicht ist, wird der Stellhahn 22 in der gewünschten Weise geöffnet. Der Becher 12 füllt sich bis zur Füllhöhe 24 mit Infiltrat, das später in den Rohling 10 eintritt. Das Eindringen erfolgt im Wesentlichen von der Oberseite und Seitenwänden, während die Unterseite, die auf den Becher 12 aufliegt, etwas weniger stark infiltriert wird.

Auch wenn in Fig. 1 ein zylindrischer Rohling 10 dargestellt ist, versteht es sich, dass in der Praxis vorgegebene Formkörper realisiert werden, die auf den Boden des Bechers 12 aufgestellt sind und mit Infiltrat benetzt werden. Nach einer Infiltrati-

onszeit von 1 Minute hat sich bereits eine Infiltrationsschicht in einer Stärke von 0,3 bis 0,6 mm herausgebildet.

Aus Fig. 2 ist die Infiltrationstiefe aufgetragen über die Infiltrationszeit ersichtlich. Erfindungsgemäß ist es günstig, dass die Schichtstärke in weiten Bereichen an die Erfordernisse anpassbar ist. So kann bei sehr feingliedrigen und dünnen Oxidkeramikformteilen auch mit einer recht geringen Infiltrationsschichtstärke gearbeitet werden, die dennoch eine gewisse Transluzenz bietet, aber eine gute Festigkeit des Kerns ermöglicht.

Günstig ist beispielsweise eine Infiltrationstiefe von 1 mm oder etwas weniger, um den natürlichen Zahnschmelz nachzubilden. Der bevorzugte Bereich für die Infiltrationstiefe liegt jedenfalls über 0,4 mm.

In Fig. 3 ist ein Sinterofen 26 schematisch dargestellt. Er weist eine Vielzahl von Heizelementen 26 auf, die einen Tiegel 30, in dem der Rohling 10 nach Infiltration eingebracht ist, aufgenommen ist. Bevorzugt ist in an sich bekannter Weise der Tiegel mit einem Pulverbett ausgerüstet, und es erfolgt ein Brennen oder Fertigsintern des Rohlings 10 zu dem Oxidkeramikteil innerhalb von weniger als einer Stunde einschließlich der Aufheizzeit.

In Folgenden werden Ausführungsbeispiele im Einzelnen beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1

Als Rohstoff für den Rohling 10 wird ein Trockenpressgranulat aus ZrO_2 -Pulver verwendet. Es ist mit Yttrium dotiert und weist auch andere Komponenten wie Al_2O_3 auf. Es können beispielsweise Trockenpressgranulate der Firma TOSOH mit den Bezeichnungen TZ-3YB und TZ-8YB eingesetzt werden, die eine Primärkristallitgröße von 280 - 400 nm und eine Granulatgröße von 50 μm haben, aber auch das Granulat TZ-3Y20AB, das sich durch 20 % Al_2O_3 zusätz-

lich ausgezeichnet und im Übrigen den anderen Granulaten entspricht.

Gemäß der nachstehenden Tabelle wurden den Zirkonoxidkeramiken pulvrige, oxidische Rohstoffe in bestimmten mol-Anteilen zugesetzt.

Oxid	Rohstoff	TZ3YB					TZ8YB	
CeO ₂	/mol-%	2.5	5	8	10	15	-	-
Er ₂ O ₃		2.5	5	-	-	-	-	-
CeO ₂ + Er ₂ O ₃	/mol-%	3+3	-	-	-	-	-	-
Sc ₂ O ₃	/mol-%	3	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	/mol-%	10	15	-	-	-	10	15

Für die erfindungsgemäßen Versuche wurden zylindrische Pressformen mit Innendurchmessern von 12 und 16 mm verwendet. Das Pressen des Rohlings 10 erfolgt in an sich bekannter Weise mit Drücken von 500, 600 bis 1100 bar, wobei der Pressdruck in 5 Sekunden erreicht wurde, dann 15 Sekunden der Maximaldruck gehalten wurde und dann innerhalb von weiteren 5 Sekunden der Druck wieder abgebaut wurde.

Anschließend hieran erfolgte die Vorverfestigung, die zugleich die Entbinderung einschloss, gemäß der nachstehenden Tabelle, bei der die aufeinander folgenden Zeitabschnitte des Vorsintern mit Rampe bezeichnet sind:

Rampe	ϑ_{Rn} /°C	ϑ_{Rn+1} /°C	Aufheizrate		Zeit	
			/K min ⁻¹	K h ⁻¹	/min	/h
1	0	320	2.5	150	128	2:08
2	320	470	1	50	150	2:30
3	470	1100	2.5	150	252	4:12
4	1100	1100	0	0	20	0:30
					560	9:20

Das Pulver enthielt Binder als Presshilfsmittel und durch das Trockenpressen und das anschließende Entbindern wird das eingesetzte Bindemittel ausgebrannt und der Rohling porös. Hieran schließt sich das Vorsintern an. Nach dem Vorsintern entsteht ein Formteil mit 50 %TD.

Das Evakuieren des Rohlings 10 erfolgte in dem Glas-Exsikkator 14 auf ein Enddruck von etwa 20 mbar. Durch die vergleichsweise lange Evakuierungszeit, die jedenfalls mehr als 1 Stunde betrug, wurden die in dem porösen Rohling eingeschlossenen Gase weitestgehend entfernt.

Als Infiltrate wurden Infiltrate auf der Basis von Tetraethoxysilan/Tetraethylorthosilicat (TEOS) verwendet. TEOS wurde zusammen mit Wasser mit einem Katalysator aus Aluminiumnitratnonhydrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) zusammen zu einem Sol verrührt. In Abhängigkeit von der Rührzeit und der anschließenden Standzeit reagiert das Sol langsam zu einem Gel und kondensiert in einer glasähnlichen Struktur. Es wurde auch Cernitrathydrat dem eigentlichen Katalysator hinzugegeben.

Es wurde versucht, das Infiltrat so bereitzustellen, dass sich nach der Infiltration in der Infiltrationsschicht schnell ein festes Gel ausbildet, das sich nach dem Sintern zu einer silikatischen Glasphase umsetzt. Die Infiltrationsschicht besteht erfindungsgemäß aus überwiegend tetragonalkristalliner Zirkonoxid-

phase sowie amorpher Glasphase, im Wesentlichen aus kondensierten TEOS, während der Kern des erfindungsgemäßen Oxidkeramiktells im Wesentlichen aus Zirkonoxid mit den vorstehend genannten Dotierung besteht, ebenfalls ebenfalls überwiegend in tetragonaler Phase.

Die Untersuchung verschiedener Mischungsverhältnisse aus TEOS, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ergab die Tendenz, dass bei längerer Rührzeit die Verfestigungszeit, also die Standzeit bis zur Verfestigung abnimmt. Die Summe der Zeiten betrug in der Regel 6 bis 7 Stunden, wobei bei Verzicht auf Cernitrathydrat sich bei bestimmten Mischungsverhältnissen bereits nach einer Rührzeit von 3 Stunden eine Verfestigung einstellte.

Das vorbereitete Infiltrat wurde dann in den Tropftrichter eingeführt und der Stellhahn 22 geöffnet, und zwar soweit, dass der Rohling nach dem Einlassen des Sols jedenfalls vollständig bedeckt wurde, aber nicht zuviel Infiltrat in dem Tropftrichter die Belüftung verzögerte.

Die Belüftung erfolgte durch vollständiges Öffnen des Stellhahns, nachdem der Tropftrichter 16 leer war.

Das in den Exsikkator eindringende und hierdurch unter Unterdruck gesetzte Infiltrat schäumte zunächst auf, wobei der Unterdruck aufrecht erhalten wurde.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, hängt die Infiltrationstiefe nicht nur von der Viskosität von des eingesetzten Infiltrats (vgl. den Unterschied zwischen ZIO15 und ZIO16b) ab, sondern insbesondere auch von der Rührzeit und der Standzeit des Infiltrats.

Es ist beabsichtigt, die zeitliche Abstimmung so zu wählen, dass die Verfestigung des Infiltrats nach der oder während der Infiltration einsetzt. Es ist unkritisch, wenn das Infiltrat bereits verfestigt ist, wobei auch bei flüssigen Infiltrat noch eine Ab-

dichtung der Schicht gegeben ist, nachdem auch ein flüssiges Infiltrat die Poren des Rohlings 10 verschließt.

Infiltratreste auf dem Keramikrohling wurden dann kurzerhand mit einem Tuch beseitigt und es erfolgt eine Lufttrocknung, wobei bei dem erfindungsgemäß durchgeführten Versuchen die Lufttrocknung über 1 bis 2 Stunden erfolgte.

Das Fertigsintern erfolgte in dem gleichen Sinterofen, der für das Vorsintern eingesetzt wurde, und die Brennkurve wurde gemäß der nachstehenden Tabelle in 3 Zeitabschnitten realisiert.

Rampe	ϑ_{Rn} /°C	ϑ_{Rn+1} /°C	Aufheizrate		Zeit	
			/K min ⁻¹	K h ⁻¹	/min	/h
1	0	1000	5	300	200	3:20
2	1000	1480	2.5	1450	192	3:12
3	1480	1480	0	0	30	0:30
					422	7:02

Hierbei wurden die Rohlinge in einem Quarzfritte- oder Al₂O₃--Pulverbett in einem Aluminiumoxid-Tiegel gekapselt.

Im Ergebnis erwiesen die probeweise gesinterten Rohlinge eine Infiltrationsschichtstärke auf, die in Abhängigkeit von der Infiltrationszeit verschieden dick war.

Es ergab sich eine gute Transluzenz des Oxidkeramikteils, und im Innern der Rohlinge lag eine tetragonale Phase mit durchschnittlichen Kristallitgröße von 0,4 bis 0,5 Mikrometern vor.

Die geringste erreichte Infiltrationstiefe betrug bei der vorstehend genannten Basis der Infiltrate aus TEOS zirka 180 Mikrometern.

Ausführungsbeispiel 2

In einem modifizierten Ausführungsbeispiel wurde anstelle von TEOS ein Zirkonium(IV)Propylat (Zr(IV)Pr) verwendet. Dieses Zirkonium(IV)Propylat wurde anstelle von TEOS verwendet und unter atmosphärischen Druck mit Wasser wurde es in den Poren des Rohlings zu Zirkoniumoxidpartikeln ausgefällt. Auch hierdurch konnten die Poren geschlossen werden, wobei sich kristalline Partikel in den Poren abscheiden, die dem eigentlichen Grundmaterial entsprechen. Die so erreichte minimale Schichtstärke der Infiltrationsschicht betrug etwa 50 Mikrometer.

Ausführungsbeispiel 3

Insgesamt ergab sich durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Oxidkeramikverbund-Formstück mit hoher Bruchzähigkeit, wobei die Transluzenz-Eigenschaften denen von Zirkoniumkeramiken (TZP) entsprachen, die unter Verwendung des heißisostatischen Pressens hergestellt wurden.

Probe	P_{tr} /bar	$t_{inf.}$ /min	V_{Br} /°C	Dichte (im Kern) /g cm ⁻³	Lichtdurch- lässigkeit (Vergleich) %	HV 10 /MPa	K_{IC} -Wert (Evans & Charles) /MPa m ^{1/2}
Al235	1000	1	1480	6,08	70,5	---	---
Al237	1000	5	1480	6,10	75,0	---	---
Al240	1000	2	1480	---	---	13220	6,95
Al245	900	1	1480	---	---	13055	6,55
Al246	900	1	1480	6,08	72,2	---	---
Metoxit Bio-HIP ZrO ₂ (Vergleichs- messung)	nicht be- kannt	nicht be- kannt	nicht be- kannt	6,07	70,3	12850	6,65

Denzir DO HIP- ZrO ₂ (Vergleichs- messung)	nicht be- kannt	nicht be- kannt	nicht be- kannt	6,10	76,4	12830	6,70
Al253	900	nicht infil- triert	1480	5,88	56,4	---	---
Al254	900	nicht infil- triert	1480	---	---	12900	6,17

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, dass die herkömmlich gesinterten und nicht nach dem erfindungsgemäßen Beispiel hergestellten Proben wesentlich schlechtere Eigenschaften in Bezug auf die Lichtdurchlässigkeit und die Bruchzähigkeit aufweisen.

Ausführungsbeispiel 4

Außerdem wurden einige Proben im Anschluss an das erfindungsgemäße Verfahren mit HF geätzt und es ergab sich ein Ätzmuster entsprechend der Länge der Zeit. Es wurden auch Ätzversuche durchgeführt, bei denen die äußere Schicht komplett weggeätzt wurde und nur der innere Oxidkeramikkern verblieb. Durch Abdecken der Infiltrationsschicht mit Wachsen oder einer Polymer-schicht können auch gezielt Stellen unangeätzt bleiben.

Ausführungsbeispiel 5

Entsprechend der oben angeführten Art und Weise wurden ein zylindrischer Formkörper mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 25 mm durch Pressen eines Granulates der Firma Tosoh (TZ 3YB) hergestellt und anschließend bei 1100 °C erfindungsgemäß vorgesintert. Zur formgebenden Bearbeitung wurde im Anschluss auf einer Fräsmaschine CEREC Inlab der Firma Sirona eine Krone mit Übermaß hergestellt. Das Übermaß musste dabei so eingestellt werden, dass nach dem Schrumpf beim Sintern und dem teilweise Wegätzen der abdeckenden Schicht eine optimale Passgenauigkeit auf dem Modellgerüst erzeugt wurde. Erfindungsgemäß

wurde das so erhaltene teilweise gesinterte und gefräste Formteil mit einer abdeckenden Schicht in Vakuum versehen, wobei das aufgetragene Material etwas in die Oberfläche des porösen teilweise gesinterten Formteils eingedrungen ist. Beim anschließenden Sintervorgang in Luftatmosphäre und Umgebungsluftdruck wurde dann eine fertig gesinterte Krone erzeugt, die nach dem teilweise Wegätzen der abdeckenden Schicht einerseits ein retentives Muster aufwies und andererseits eine gute Passgenauigkeit auf dem Modellgerüst zeigte.

Fig. 4 und 5 zeigen je Darstellung der Abfolge der Verfahrensschritte in verschiedenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Unterschiedlich ist die spanabhebende Bearbeitung vor der Infiltration bei dem als Technologie II bezeichneten Verfahren, die während bei dem Verfahren gemäß Technologie I (Fig. 4) die spanabhebende Bearbeitung nach dem Fertigsintern erfolgt. Das Verfahren gemäß Fig. 4 erfordert einen höheren Werkzeugaufwand in Hinblick auf die hohe Festigkeit des fertig gesinterten Dentalersatzteils, bietet jedoch eine etwas größere Präzision.

Insgesamt ergab sich durch die erfindungsgemäßen Versuche ein Oxidkeramikteil hoher Bruchzähigkeit von $6,5 \text{ MPa m}^{1/2}$, wobei die Transluzenz-Eigenschaften ausgesprochen befriedigend waren und denen von Oxidkeramikteilen entsprachen, die unter Verwendung des heiß-isostatischen Pressens hergestellt wurden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidkeramik-Formteils, dass ein mit einem organischen Bindemittel versehenes Pulver oder Pulvermischung einer Oxidkeramik zu einem Formteil gepresst wird. Anschliessend wird im Wesentlichen bei Umgebungsdruck sowie einer Temperatur von 600 °C bis 1300 °C vorgesintert und das Formstück bei einer maximalen Dichte von 10 % bis 90 %, insbesondere in einem geschlossenen Behälter, bei einem Absolutdruck von weniger als 40 mbar, insbesondere 10 bis 30 mbar, evakuiert und ein das Formstück zur Atmosphäre hin abdichtendes, weiteres Material (Infiltrationsmaterial) durch Infiltration auf das Formstück aufgebracht, wobei die Dauer der Infiltration bevorzugt 1 bis 10 Minuten beträgt.

(Fig. 1)

Fig. 1

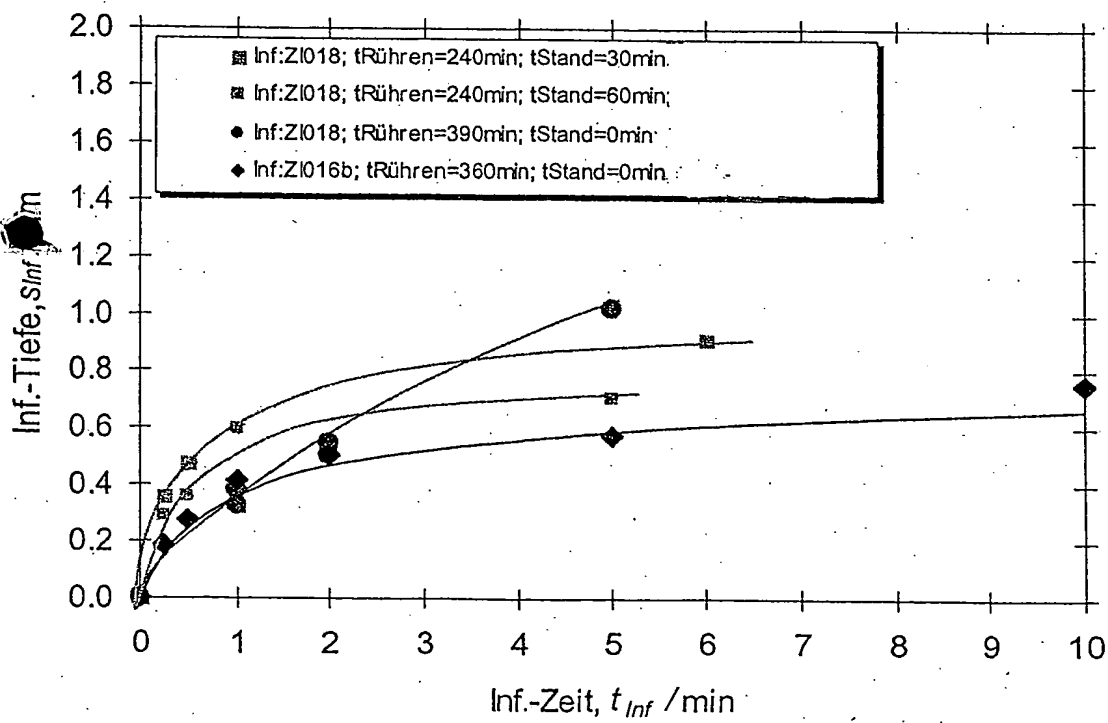
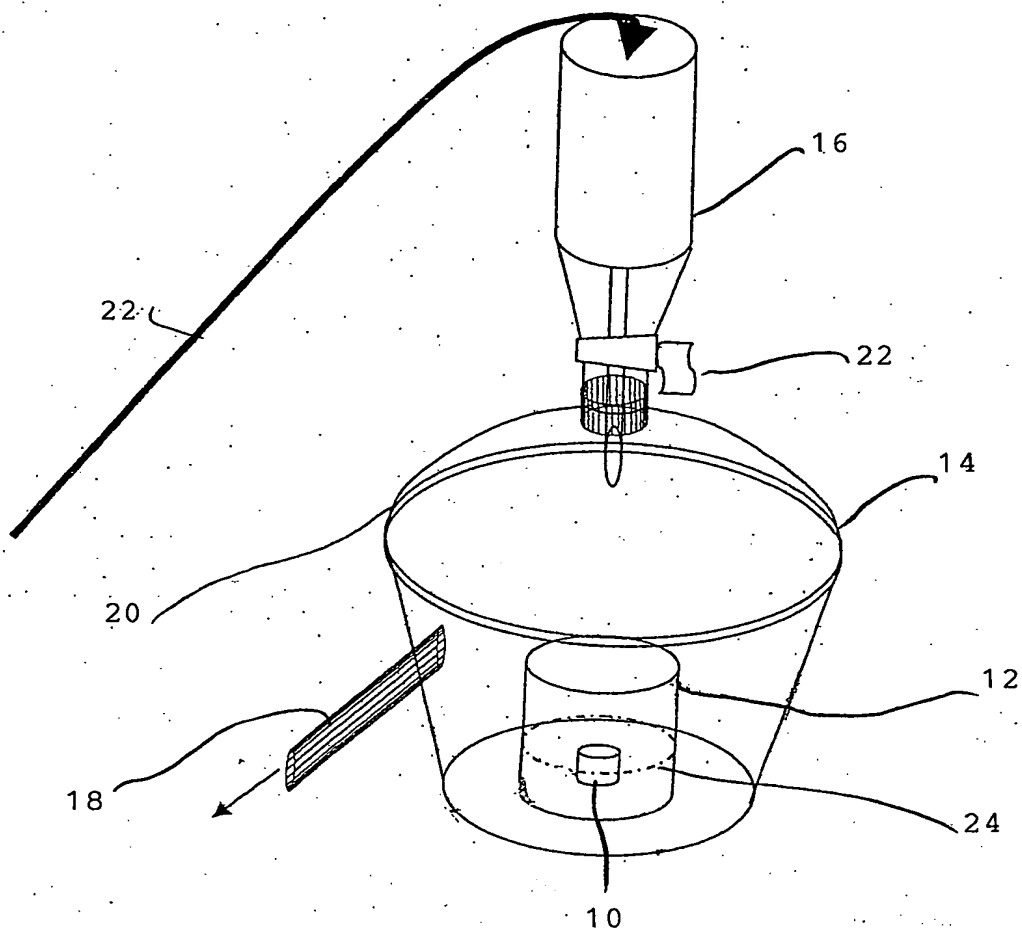


Fig. 2

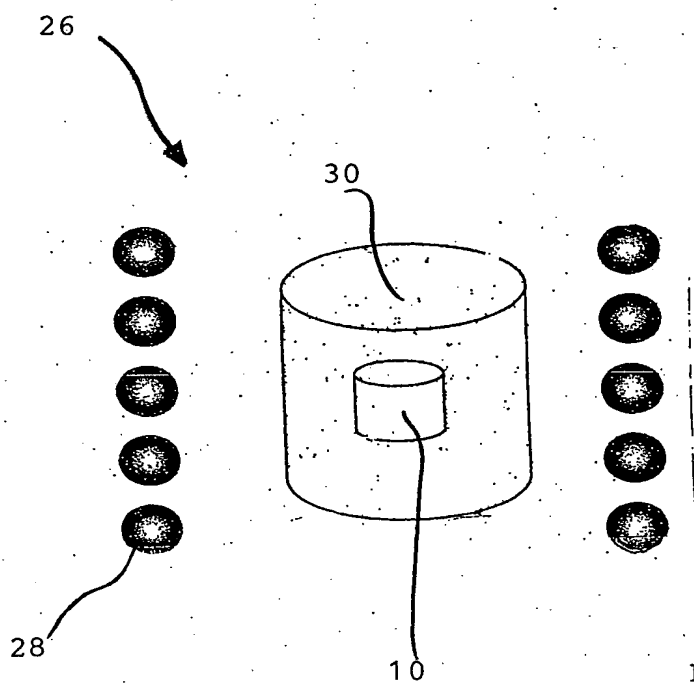


Fig. 3

Technologie I

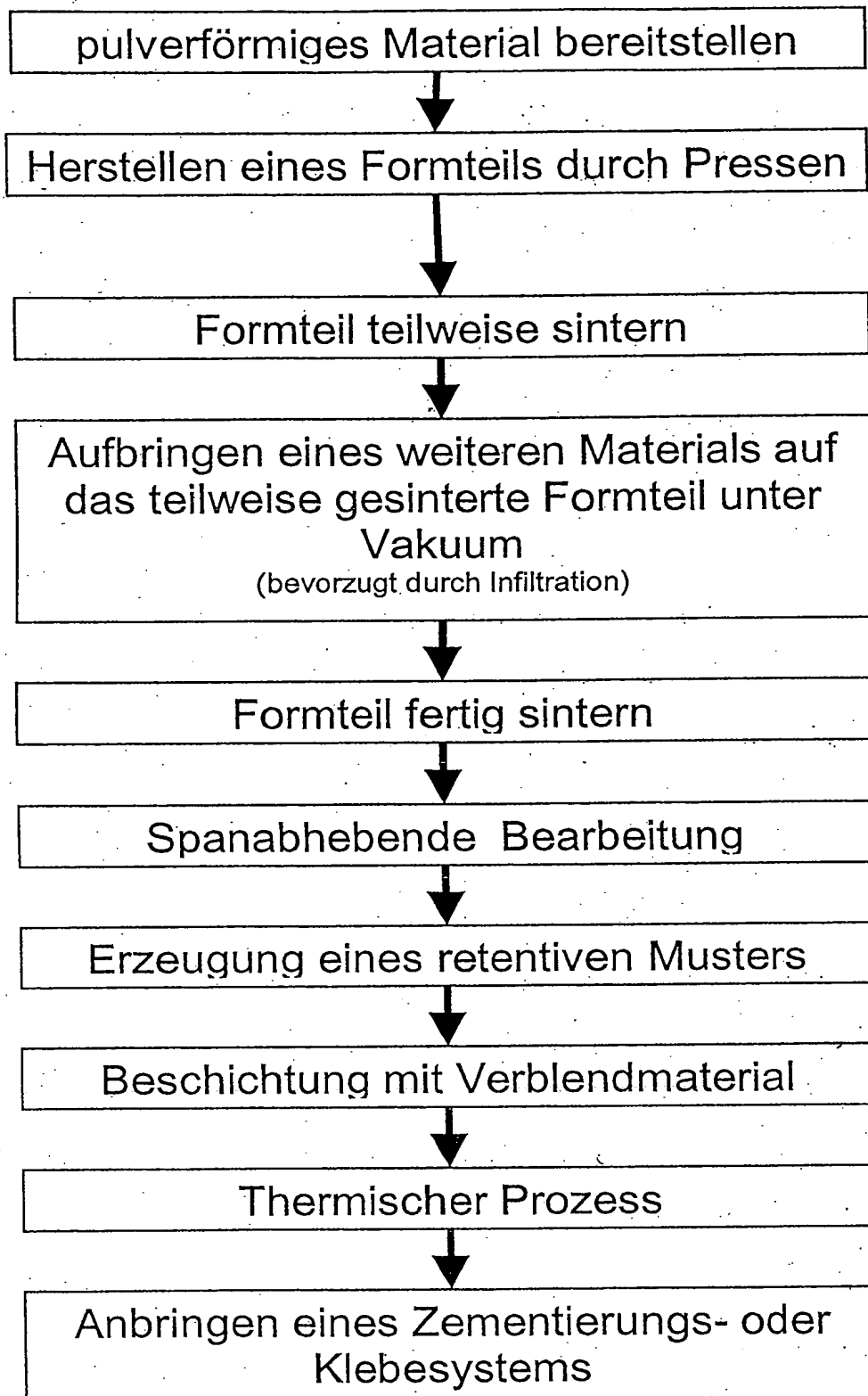


Fig. 4

Technologie II

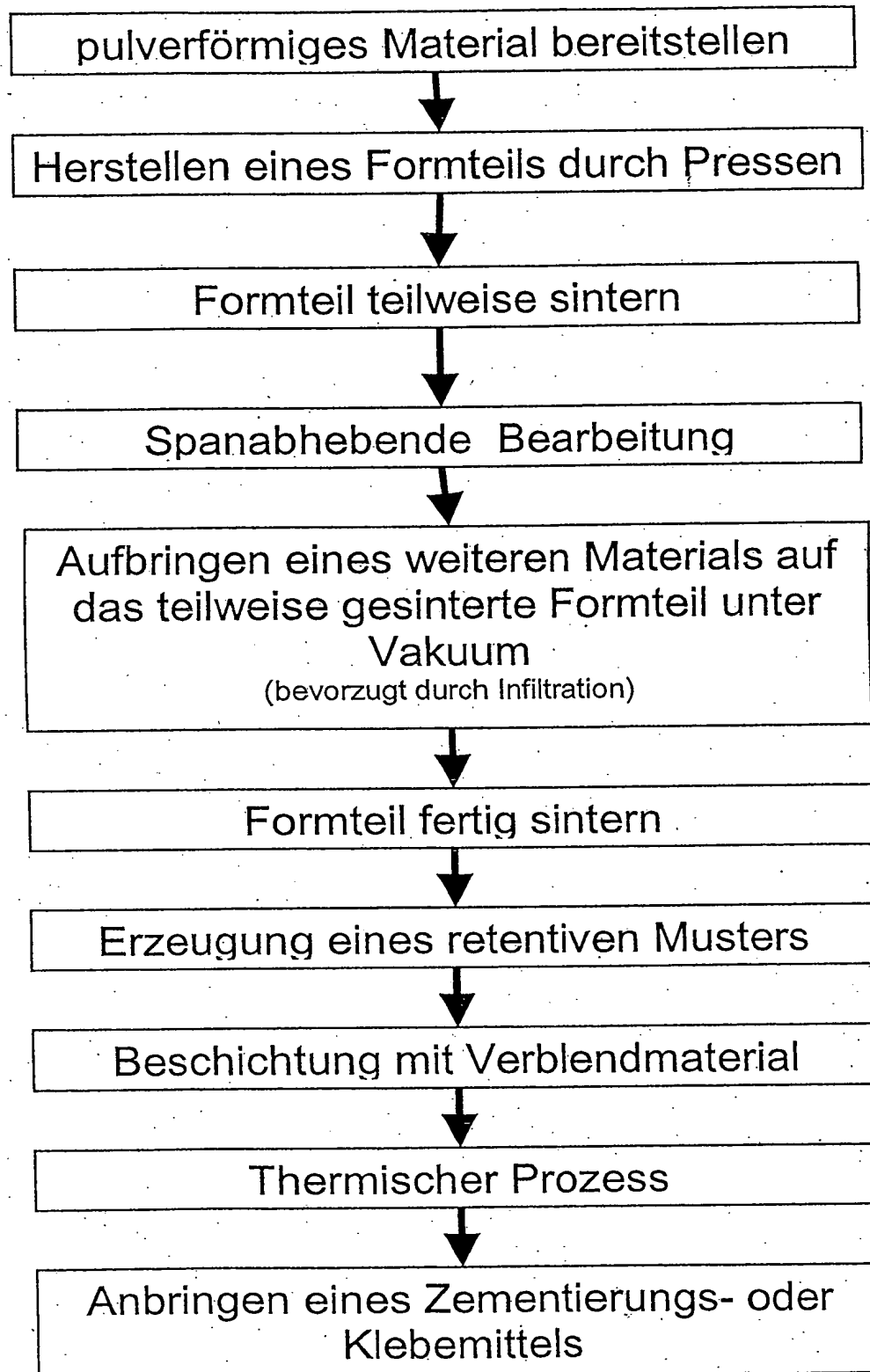


Fig. 5